

PCT/JP03/15208

07.01.04

#3

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年11月29日

出願番号
Application Number: 特願2002-349153
[ST. 10/C]: [JP2002-349153]

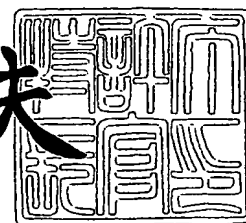
出願人
Applicant(s): 独立行政法人 科学技術振興機構
独立行政法人 産業技術総合研究所

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 3月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3016390

【書類名】 特許願

【整理番号】 K053P44

【提出日】 平成14年11月29日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C03C 4/12
C09K 11/08

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業
技術総合研究所 関西センター内

【氏名】 陳 丹平

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業
技術総合研究所 関西センター内

【氏名】 赤井 智子

【特許出願人】

【識別番号】 396020800

【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【特許出願人】

【識別番号】 301021533

【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関1-3-1

【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所

【代表者】 理事長 吉川 弘之

【代理人】

【識別番号】 100080034

【弁理士】

【氏名又は名称】 原 謙三

【電話番号】 06-6351-4384

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003229

【納付金額】 17,850円

【その他】 国等以外のすべての者の持分の割合 85 / 100

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0111475

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 発光ガラス生産方法および発光ガラス

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多孔質ガラスに希土類原子を吸着させる第 1 工程と、上記第 1 工程により得られた希土類原子含有吸着多孔質ガラスを大気中あるいは還元雰囲気中にて焼成させる第 2 工程とを有することを特徴とする発光ガラス生産方法。

【請求項 2】

上記第 1 工程は、希土類化合物を含む水溶液に多孔質ガラスを含浸させる工程であることを特徴とする請求項 1 に記載の発光ガラス生産方法。

【請求項 3】

上記第 2 工程における焼成温度は、900℃以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の発光ガラス生産方法。

【請求項 4】

上記第 1 工程は、さらに、多孔質ガラスに増感組成物を吸着させる工程を有することを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の発光ガラス生産方法。

【請求項 5】

上記第 2 工程の焼成後に得られる発光ガラスを、焼成後、急速に冷却させる工程を有することを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の発光ガラス生産方法。

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の発光ガラス生産方法により生産されることを特徴とする発光ガラス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、化学的、機械的安定性に優れているとともに、強い発光を示す酸化物ガラスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

E u (ユウロピウム)、T b (テルビウム)等の希土類を用いた蛍光体材料は、すでにランプ、ブラウン管等に実用化されている。上記蛍光体材料は、担体上に、希土類原子を含む粉末状の蛍光体を塗布する方法、またはゾルゲル法により蛍光体を担体上にコートする方法等により生産されている(特許文献1、非特許文献1および非特許文献2参照)。すなわち、上記蛍光体材料は、蛍光体により表面をコートする方法により生産されているため、表面的な蛍光しか得られない。

【0 0 0 3】

しかし、高輝度のランプ、ディスプレイ、または短波長レーザーの調整等に行うために、透過性があり、なおかつバルク成形できる蛍光体材料が求められている。このような蛍光体材料には、安定な酸化物ガラスを用いることが好ましい。しかし、従来の酸化物ガラス中では、発光中心である希土類原子等と酸化物ガラス母体との結合が強いため、非輻射遷移を起こしやすく、強い発光を呈する発光ガラスは得られなかった。

【0 0 0 4】

この問題を解決するため、フッ化物ガラス、オキシフッ化物ガラスを利用した蛍光ガラス(特許文献2および特許文献3参照)が開発されている。また、希土類を多量に含ませた酸化物ガラスを生産する方法も開示されている(特許文献4参照)。

【0 0 0 5】

また、その他の発光ガラスの生産方法として、多孔質酸化物ガラス(バイコーラガラス)にイオン(非特許文献3および非特許文献4参照)、または半導体微粒子をドーピングする方法(特許文献5および非特許文献5～7参照)が開示されている。

【0 0 0 6】**【特許文献1】**

特開2001-270733号公報(公開日 平成13年10月2日)

【0 0 0 7】

【特許文献2】

特開平8-133780号公報 (公開日 平成8年5月28日)

【0008】

【特許文献3】

特開平9-202642号公報 (公開日 平成9年8月5日)

【0009】

【特許文献4】

特開平10-167755号公報 (公開日 平成10年6月23日)

【0010】

【特許文献5】

米国特許第6, 211, 526号明細書

【0011】

【非特許文献1】

M. Nogami and Y. Abe著、[Enhanced emission from Eu^{2+} ions in sol-gel derived $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses.]、Appl. Phys. Lett., 69(25) 3776 (1996)、American Institute of Physics発行、(発行日1996年12月16日)

【0012】

【非特許文献2】

M. Nogami著、[Fluorescence properties of Eu-doped $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ glass heated under an H_2 atmosphere.]、J. Luminescence, 92, 329 (2001)、Elsevier Science発行、(発行日2001年4月)

【0013】

【非特許文献3】

H. Mack, R. Reisfeld and D. Avnir著、[Fluorescence of rare earth ions adsorbed on porous vycor glass.]、Chem. Phys. Lett. Vol.99, No.3, 238 (1983)、Elsevier Science発行、(発行日1983年8月5日)

【0014】

【非特許文献4】

R. Reisfeld, N. Manor and D. Avnir著、[Transparent high surface

area porous supports as new materials for luminescent solar concentrators.」、Solar Energy Materials, 8, 399 (1983)、North-Holland Publishing Company発行、(発行日1983年)

【0 0 1 5】

【非特許文献5】

A.L. Huston, B.L. Justus and T.L. Johnson著、「Fiber-optic-coupled, laser heated thermoluminescence dosimeter for remote radiation sensing.」、Appl. Phys. Lett., 68(24), 3377 (1996)、American Institute of Physics発行、(発行日1996年6月10日)

【0 0 1 6】

【非特許文献6】

B.L. Justus and A.L. Huston著、「Ultraviolet dosimetry using the thermoluminescence of semiconductor-doped Vycor glass.」、Appl. Phys. Lett., 67(9), 1179 (1995)、American Institute of Physics発行、(発行日1995年8月28日)

【0 0 1 7】

【非特許文献7】

B.L. Justus, A.L. Huston and T.L. Johnson著、「Laser-heated radiation dosimetry using transparent thermoluminescent glass.」、Appl. Phys. Lett., 68(1), 1 (1996)、American Institute of Physics発行、(発行日1996年1月1日)

【0 0 1 8】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述のような従来のフッ化物ガラスまたはオキシフッ化物ガラスを利用した蛍光ガラスは、耐熱性および化学的耐久性が悪いだけでなく、機械的強度も低いという問題がある。このため、上記従来の蛍光ガラスでは、大型のガラス板等の作製が困難であり、大気中、特に屋外で長期にわたって使用することが難しかった。また、フッ化物等は環境に対しても悪影響を及ぼす等問題が多い。

【0019】

また、希土類を多量に含む酸化物ガラスは、耐熱性、化学的耐久性、および機械的強度は優れているが、希土類を多く含むため価格が非常に高くなるという問題がある。

【0020】

さらに、従来の多孔質酸化物ガラスにイオンや半導体微粒子をドーピングする方法で得られた発光ガラスでは、発光強度の大きい蛍光が得られないという問題点がある。例えば、上記従来の発光ガラスに対して、数ワット程度の紫外線ランプを用いて紫外線を照射した場合、目視で発光が十分に確認できる程度の強い蛍光は得られない。

【0021】

本発明は、上記の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、耐熱性、化学的耐久性、および機械的強度が優れているとともに、紫外線等の照射により強い発光を呈する発光ガラスを生産する方法および該発光ガラスを提供することにある。

【0022】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、後述するように、廃ガラス等を利用し作製した多孔質ガラス（多孔質シリカガラス）に希土類化合物等を含浸させ、その後、大気中または還元雰囲気中にて焼成を行うことにより酸化物ガラスを得た。そして、上記酸化物ガラスについて詳細な検討を行った結果、上記酸化物ガラスは、耐熱性、化学的耐久性、および機械的強度が優れているとともに、希土類原子を多量に含まないにも関わらず、強い発光を呈することを独自に見出し、これらの知見に基づき本発明を完成させるに至った。

【0023】

すなわち、本発明に係る発光ガラス生産方法は、上記の課題を解決するために、多孔質ガラスに希土類原子を吸着させる第1工程と、上記第1工程により得られた希土類原子含有吸着多孔質ガラスを大気中あるいは還元雰囲気中にて焼成させる第2工程とを有することを特徴としている。

【0024】

上記方法にて生産された発光ガラスは、紫外領域の光の照射により励起され、強い蛍光を発するものである。すなわち、上記発光ガラスは、紫外線を可視域の光へ高効率に変換することができるものである。さらに、上記発光ガラスは、ガラス母体が酸化物ガラスであるため、耐熱性、化学的耐久性、および機械的強度も優れている。したがって、上記の構成によれば、耐熱性、化学的耐久性、および機械的強度が優れているとともに、強い発光を呈する酸化物ガラスを容易に生産することができる。

【0025】

また、上記発光ガラスは、ガラス母体が多量のシリカを含むため、母ガラスの紫外線透過率が高く、より短波長の光で励起できるだけでなく、紫外線照射による欠陥も発生し難いという利点を有する。また、上記発光ガラスは、希土類を多量に含ませなくても強力に発光するため、コストを低減することも可能である。

【0026】

また、本発明に係る発光ガラス生産方法は、上記第1工程は、希土類化合物を含む水溶液に多孔質ガラスを含浸させる工程であることが好ましい。

【0027】

上記の構成によれば、希土類化合物を容易に多孔質ガラスにしみ込ませることができる。したがって、容易に耐熱性、化学的耐久性、および機械的強度が優れているとともに、強い発光を呈する酸化物ガラスを生産することができる。

【0028】

また、本発明に係る発光ガラス生産方法は、上記第2工程における焼成温度は、900℃以上であることが好ましい。

【0029】

上記の構成によれば、希土類原子を吸着させた多孔質ガラスを十分に焼結することができる。このため、確実に耐熱性、化学的耐久性、および機械的強度が優れているとともに、強い発光を呈する酸化物ガラスを生産することができる。

【0030】

また、本発明に係る発光ガラス生産方法は、上記第1工程は、さらに、多孔質

ガラスに増感組成物を吸着させる工程を有することが好ましい。

【0031】

上記の構成によれば、焼成とともに希土類イオンの価数制御を行うことができる。このため、より強く蛍光を発する発光ガラスを生産することができる。

【0032】

また、本発明に係る発光ガラス生産方法は、さらに、上記第2工程の焼成後に得られる発光ガラスを、焼成後、急速に冷却させる工程を有することが好ましい。

【0033】

上記の構成によれば、マトリックス（酸化物ガラス母体）と希土類原子とが反応することを防ぐことができる。このため、より強い蛍光を発する発光ガラスを生産することができる。

【0034】

また、本発明に係る発光ガラスは、上記の課題を解決するために、上記のいずれかの発光ガラス生産方法により生産されることを特徴としている。

【0035】

本発明に係る発光ガラスは、紫外領域の光の照射により励起され、強い蛍光を発するものである。すなわち、上記発光ガラスは、紫外線を可視域の光へ高効率に変換することができるものである。さらに、上記発光ガラスは、ガラス母体が酸化物ガラスであるため、耐熱性、化学的耐久性、および機械的強度も優れている。また、上記発光ガラスは、ガラス母体が多量のシリカを含むため、母ガラスの紫外線透過率が高く、より短波長の光で励起できるだけでなく、紫外線照射による欠陥も発生し難いという利点を有する。また、上記発光ガラスは低価格で生産可能である。

【0036】

【発明の実施の形態】

本発明に係る発光ガラス生産方法および発光ガラスに関する実施の一形態について以下に説明する。なお、本発明はこれに限られるものではない。

【0037】

(1) 発光ガラス生産方法

本発明に係る発光ガラス生産方法は、多孔質ガラスに希土類原子を吸着させる第1工程と、上記第1工程により得られた希土類原子吸着多孔質ガラスを、大気中または還元雰囲気中にて焼成させる第2工程とを有するものであればよい。以下に、本発明の発光ガラス生産方法における各工程、材料、生成物等について詳細に説明する。

【0038】

(1-1) 第1工程

本発明の発光ガラス生産方法における第1工程にて用いられる多孔質ガラスは、比較的孔径の小さいものであることが好ましい。これは、孔径がマトリックスに閉じ込められる程度に、焼成によって小さくなっている必要があると考えられるためである。

【0039】

また、上記多孔質ガラスは、シリカを主成分とするガラスであればよく、含まれる各原子の化学組成等は特に限定されるものではない。また、この多孔質ガラスの作製方法は従来公知の方法が利用できる。例えば、後述の実施例に示すように、市販の廃ガラスに所定の割合のSi、O、B、Na、およびAlを含む化合物をそれぞれ加えて高温熔融させた後、冷却成形し、高温の酸で処理を行うことにより作製することができるが、この方法に限定されるものではない。

【0040】

上記多孔質ガラスに希土類原子を吸着させる工程は、上記多孔質ガラスの表面および孔中に希土類原子（希土類イオンを含む）または希土類化合物を吸着させる工程であればよい。具体的には、例えば、希土類原子または希土類化合物を含む溶液に上記多孔質ガラスを含浸させる方法、または希土類原子または希土類化合物を含む溶液を上記多孔質ガラスに塗布する方法等を挙げることができる。なお、上記溶液の溶媒は、水であってもよいし、水以外の有機溶媒であってもよく特に限定されるものではない。また、多孔質ガラスに吸着させる希土類原子または希土類化合物の量は適宜設定できる。

【0041】

また、上記多孔質ガラスに希土類原子または希土類化合物を吸着させる際の条件、例えば、上記多孔質ガラスを上記溶液に含浸させる時間、温度、回数、溶液の量、溶液のpH等、および、上記多孔質ガラスに上記溶液を塗布する回数等は適宜設定することができ、特に限定されるものではない。

【0042】

また、上記多孔質ガラスに希土類原子または希土類化合物を吸着させた後、一旦これを乾燥させて、再び希土類原子または希土類化合物を吸着させることもできる。すなわち、第1工程の途中に乾燥工程をいれてもよいし、上記希土類原子等を吸着させる工程と乾燥工程とを複数回繰り返すことも可能である。これにより、多孔質ガラスに希土類原子または希土類化合物を確実に吸着させることができ、濃度消光を防ぎ、より発光強度の強い発光ガラスを生産することができる。

【0043】

また、上記希土類原子としては、周期表3A族に属するSc（スカンジウム）、Y（イットリウム）、およびランタノイド（La（ランタン）、Ce（セリウム）、Pr（プラセオジウム）、Nd（ネオジウム）、Pm（プロメチウム）、Sm（サマリウム）、Eu（ユウロピウム）、Gd（ガドリニウム）、Tb（テルビウム）、Dy（ジスプロシウム）、Ho（ホルミウム）、Er（エルビウム）、Tm（ツリウム）、Yb（イッテルビウム）、Lu（ルテチウム））が挙げられる。なお、本発明でいう希土類原子には、希土類イオンを含むものとする。

【0044】

また、上記希土類化合物としては、Sc化合物、Y化合物、およびランタノイド化合物が挙げられる。具体的には、例えば、希土類原子を含む硝酸塩、酸化物、塩化物、炭酸塩、硫酸塩、有機金属塩等の化合物およびこれら化合物の水和物等の従来公知の化合物を挙げることができ、特に限定されるものではない。

【0045】

また、本発明の発光ガラス生産方法における第1工程は、さらに、多孔質ガラスに増感組成物を吸着させる工程を有していてもよい。

【0046】

上記多孔質ガラスに増感組成物を吸着させる工程は、例えば、多孔質ガラスの

表面および孔中に増感組成物を吸着させる工程であればよく、特に限定されるものではない。具体的には、例えば、後述する実施例に示すように、増感組成物を含む溶液に多孔質ガラスを含浸させる方法や、その他に増感組成物を含む溶液を多孔質ガラスに塗布する方法等を挙げることができる。上記溶液の溶媒も水、または有機溶媒等といった従来公知のものが使用できる。また、多孔質ガラスに増感組成物を吸着させる工程は複数回行われてもよい。これにより、容易に増感組成物を多孔質ガラスにしみ込ませることができ、より強く発光する発光ガラスを生産することができる。

【0047】

また、上記増感組成物は、酸化物ガラス（シリカ）と組成の異なる化合物（例えば、酸化物等）であればよく、特に限定されるものではない。具体的には、例えば、Al（アルミニウム）、Zn（亜鉛）、Sn（スズ）、およびMg（マグネシウム）等の原子のうち、少なくとも1種が含まれる化合物が挙げられる。これらの化合物としては、上記原子を含む硝酸塩、酸化物、塩化物、硫酸塩、または炭酸塩等の化合物等およびこれら化合物の水和物等の従来公知の化合物を挙げることができる。

【0048】

また、多孔質ガラスに吸着させる増感組成物の量は適宜設定でき、特に限定されるものではない。

【0049】

また、多孔質ガラスに増感組成物を吸着させる工程は、多孔質ガラスに希土類原子を吸着させる工程の前後どの段階で行ってもよく、さらに、希土類原子と増感組成物とを多孔質ガラスに吸着させる工程を同時に行ってもよい。また、多孔質ガラスに希土類原子を吸着させる工程と多孔質ガラスに増感組成物を吸着させる工程との間に乾燥工程がはっていてもよいし、これら2つの吸着工程と乾燥工程とを複数回繰り返すこともできる。

【0050】

（1-2）第2工程

本発明の発光ガラス生産方法における第2工程は、上記第1工程で得られた希

土類原子吸着多孔質ガラスを、大気中または還元雰囲気中にて焼成させる工程であればよく、具体的な焼成方法等については特に限定されるものではない。例えば、還元雰囲気中にて焼成させる方法としては、後述する実施例に示すように、カーボンを入れたアルミナるつぼ中で焼成する方法等が挙げられる。

【0051】

また、焼成温度は、900℃以上で行うことが好ましい。後述する実施例に示すように、900℃より低い温度で焼成した場合は、十分な発光を呈する酸化物ガラスを得られないためである。これは、900℃以上で焼成を行うことにより、希土類原子が吸着している多孔質ガラスの孔径および表面状態をコントロールすることができるからである。

【0052】

また、焼成を行う時間、温度を上昇させる速度等は適宜設定することができ、特に限定されるものではない。

【0053】

また、上記焼成後に得られた酸化物ガラスを急速に冷却する工程を含むことが好ましい。焼成を長時間行った場合、または焼成後に急冷を行わなかった場合は、マトリックス（酸化物ガラス母体）と希土類原子とが反応してしまい、蛍光が弱くなってしまうことがわかっているためである。なお、急冷する方法は、特に限定されるものではなく、例えば、一定温度の恒温槽内で冷却する方法、大気中に放置する方法等が挙げられる。また、冷却時間、冷却速度等は、適宜設定可能である。

【0054】

(2) 発光ガラス

本発明に係る発光ガラスは、上記の方法により生産される発光ガラスであればよく、化学組成も、少なくとも、Si（ケイ素）、O（酸素）、および希土類原子を含んでいればよく、特に限定されるものではない。

【0055】

また、本発明に係る発光ガラスは、後述する実施例に示すように、紫外領域の光の照射により励起され、強い蛍光を発するものである。すなわち、本発明に係

る発光ガラスは、紫外線またはX線を可視域の光へ高効率に変換することができ、るものであると換言できる。さらに、本発明に係る発光ガラスは、ガラス母体が安定な酸化物ガラスであるため、耐熱性、化学的耐久性、および機械的強度も優れている。

【0056】

また、本発明に係る発光ガラスは、ガラス母体が多量のシリカを含むため、母ガラスの紫外線透過率が高く、より短波長の光で励起できるという利点がある。さらに、紫外線照射による欠陥も発生し難いという利点を有する。さらに、希土類を多量に含ませなくても強力に発光するため、コストを低減することも可能である。

【0057】

具体的には、後述する実施例に示すように、例えば、希土類原子としてEuを用いて、還元雰囲気中で1100℃にて焼成を行うことにより得られた発光ガラスは、紫外光励起によって発光強度の大きい青色発光を呈した。一方、大気中で焼成を行った場合に得られた発光ガラスは、十分な発光を示さなかった（図2、3参照）。

【0058】

また、希土類原子としてCeを用いて、還元雰囲気中で1100℃にて焼成を行うことにより得られた発光ガラスは、紫外光励起によって発光強度の大きい発光を呈した（図4、5参照）。また、Ceを吸着させた多孔質ガラスに、さらに増感組成物としてAl₃(NO₃)₃を吸着させた後に焼成し得られた発光ガラスは、より強い発光を示した（図4、5参照）。

【0059】

また、希土類原子としてTbを用いて、大気中で1100℃にて焼成を行った場合、得られた発光ガラスは、紫外光励起により、発光強度の大きい赤色発光を呈した（図6、7参照）。

【0060】

上記のように、Eu、Ce、Tb等の希土類原子を吸着させた多孔質ガラスを大気中で焼成した場合、希土類原子は通常安定な3価、または4価のイオン（例

えば、 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Ce^{4+} 等)として存在している。このため、発光ガラスは、紫外光励起により、主に赤色発光を呈するか、あるいはそれほど強い発光を示さないことになる。一方、上記希土類原子吸着多孔質ガラスを還元雰囲気中で焼成することにより、例えば、 Eu イオンは3価から2価のイオン($\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$)に変化する。このため、発光ガラスは、発光強度の大きい青色発光を呈することになると考えられる。

【0061】

また、増感組成物が希土類原子とともに存在している場合、高温焼成することにより増感組成物は、酸化物となり、希土類原子からの蛍光を強くする効果を有する。このため、希土類原子と増感組成物とを吸着させた多孔質ガラスを焼成させて得られた発光ガラスは、紫外光励起によって、より強い発光を呈すると考えられる。

【0062】

これらの結果から、本発明に係る発光ガラス生産方法によれば、増感組成物の存在下または非存在下にて、希土類原子が吸着した多孔質ガラスを十分に焼成することによって、希土類イオンとガラス界面との制御を適切に行うことができるといえる。

【0063】

また、還元環境下にて焼成を行うことにより、本発明に係る発光ガラスでは、希土類イオンとガラスの界面との状態が通常の酸化物ガラスとは異なる状態になっていると考えられるが、詳細については、現在検討中である。

【0064】

本発明に係る発光ガラスは、上述したような優れた機能を有している。このため、例えば、エキシマレーザー等の光軸調整等に使用可能である。さらに、ランプ用蛍光管、蛍光ファイバー、ディスプレイ、LCDのバックライト、または表示装置等に利用可能である。

【0065】

さらに、本発明に係る発光ガラスは、製造条件を適宜変更することにより、例えば、チューブ、板、ファイバー等といった種々の形状に成形することが可能で

ある。具体的には、例えば、多孔質ガラスを製造する際、後述する実施例に示すように、一旦高温熔融させる工程がある。この高温熔融させた後、種々の形状の金型に流し込み冷却させて成形することにより、所望の形状の多孔質ガラスを製造できる。したがって、上記種々の形状の多孔質ガラスを用いることによって、チューブ、板、ファイバー等といった種々の形状の発光ガラスを生産することができる。

【0066】

以下添付した図面に沿って実施例を示し、本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。もちろん、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることはいうまでもない。

【0067】

【実施例】

〔実施例1〕

市販の廃ガラスを熔融させた後、熔融後の廃ガラス100重量部に対して、熔融後の組成が、 $8.8\text{Na}_2\text{O}-9.5\text{B}_2\text{O}_3-7.5\text{SiO}_2-6\text{Al}_2\text{O}_3$ となるように、 Na_2CO_3 、 H_3BO_3 、 SiO_2 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ をそれぞれ添加し、 1400°C で熔融させた。次いで、所定の形状の金型に流し出して冷却成形した後、 90°C にて1規定の酸による処理を行い、多孔質シリカガラスを得た。

【0068】

この多孔質シリカガラスを、 0.5g の $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ を 10ml の蒸留水に溶解させた水溶液に含浸させた。多孔質シリカガラスを1度上記水溶液に含浸させた後、 350°C で1時間乾燥させて、硝酸塩を分解させた後、さらにもう1度上記水溶液に含浸させた。

【0069】

その後、 $2^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度でゆっくりと温度を上昇させて 1100°C にて2時間焼成を行った。この焼成を大気中で行った場合、強い発光を呈する発光ガラスは得られなかった。一方、カーボンを入れたアルミナるつぼ中で還元雰囲気として焼成を行った場合、強い発光を呈する発光ガラスを得ることができた。得られた発光ガラスはいずれも外観上透明なものであった。

【0070】

上記還元雰囲気中で焼成して得られた発光ガラスの透過スペクトルを測定した結果を図1に示す。図1に示すように、得られた発光ガラスは、300nm付近から透過率が高くなり、400nmより長波長側では透過率が80%以上になることがわかった。

【0071】

また、上記大気中で焼成して得られた発光ガラスおよび還元雰囲気中で焼成して得られた発光ガラスに対して、波長254nmの紫外光を照射し、励起させた際に発生した蛍光スペクトルを測定した結果を図2に示す。図2に示す実線は大気中で焼成して得られた発光ガラスから発生した蛍光スペクトルを示し、破線は還元雰囲気中で焼成して得られた発光ガラスから発生した蛍光スペクトルを示す。この図2に示すように、還元雰囲気中で焼成して得られた発光ガラスは波長430nm付近の青色蛍光を強く発することがわかった。一方、大気中で焼成して得られた発光ガラスはそれほど強い発光を示さなかった。

【0072】

また、図3に還元雰囲気中で焼成して得られた発光ガラスにおける波長430nmの青色蛍光の励起波長依存性を測定した結果を示す。図3に示す実線は大気中で焼成して得られた発光ガラスから発生した蛍光スペクトルを示し、破線は還元雰囲気中で焼成して得られた発光ガラスから発生した蛍光スペクトルを示す。この図3に示すように、還元雰囲気中で焼成して得られた発光ガラスは波長230nm～350nm程度までの紫外線の照射により励起され、強く発光することがわかった。

【0073】

また、市販の6W（ワット）の殺菌用紫外線ランプ（波長250nm）を用いて、2cm離れた場所から還元雰囲気中で焼成して得られた発光ガラスに対して紫外線を照射した場合、顕著な青色発光を肉眼で観察することができた。

【0074】

なお、比較のため、上記方法と同様に多孔質ガラスを作製し、900℃で焼成した場合に得られた発光ガラスは蛍光を示さなかった。

【0075】

〔実施例2〕

市販の廃ガラスを溶融させた後、溶融後の廃ガラス100重量部に対して、溶融後の組成が、 $7\text{Na}_2\text{O}-90\text{B}_2\text{O}_3-75\text{SiO}_2-6\text{Al}_2\text{O}_3$ となるように、 Na_2CO_3 、 H_3BO_3 、 SiO_2 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ をそれぞれ添加し、 1400°C で溶融させた。次いで、所定の形状の金型に流し出して冷却成形した後、 90°C にて1規定の酸による処理を行い、多孔質シリカガラスを得た。

【0076】

この多孔質シリカガラスを、 0.5g の $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を 10ml の蒸留水に溶解させた水溶液に含浸させた。多孔質シリカガラスを1度上記水溶液に含浸させた後、 350°C で1時間乾燥させて、硝酸塩を分解させた後、さらにもう1度上記水溶液に含浸させた。

【0077】

その後、 $2^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度でゆっくりと温度を上昇させて 1100°C にて2時間焼成を行った。この焼成を大気中で行った場合、強い発光を呈する発光ガラスは得られなかった。一方、カーボンを入れたアルミナるつぼ中で還元雰囲気として焼成を行った場合、強い発光を呈する発光ガラスを得ることができた。また、 $\text{Al}_3(\text{NO}_3)_3$ を溶解させた水溶液に多孔質ガラスを含浸させた後、還元雰囲気中で焼成を行った場合、さらに強い発光を呈する発光ガラスを得ることができた。なお、得られた発光ガラスはいずれも外観上透明なものであった。また、しみ込ませた $\text{Al}_3(\text{NO}_3)_3$ は、焼成により硝酸塩が分解され、 Al_2O_3 になっていると思われる。

【0078】

上記得られた3種類の発光ガラスに対して、波長 $310\text{nm} \sim 345\text{nm}$ の領域の紫外線を照射し、励起させた際に発生した蛍光スペクトルを測定した結果を図4に示す。図4に示す破線は大気中で焼成して得られた発光ガラスから発生した蛍光スペクトルを示し、一点鎖線は還元雰囲気中で焼成して得られた発光ガラスから発生した蛍光スペクトルを示し、実線は Al_2O_3 を表面に付着させた後還元雰囲気中で焼成して得られた発光ガラスから発生した蛍光スペクトルを示す。

【0079】

この図4に示すように、還元雰囲気中で焼成して得られた発光ガラスは、波長400nm付近の蛍光を強く発することがわかった。また、 Al_2O_3 を表面に付着させた後還元雰囲気中で焼成して得られた発光ガラスは、波長390nm付近の蛍光を強く発することがわかった。一方、大気中で焼成して得られた発光ガラスはそれほど強い発光を示さなかった。

【0080】

また、図5に上記得られた3種類の発光ガラスにおける波長380nmの蛍光の励起波長依存性を測定した結果を示す。図5に示す破線は大気中で焼成して得られた発光ガラスから発生した蛍光スペクトルを示し、一点鎖線は還元雰囲気中で焼成して得られた発光ガラスから発生した蛍光スペクトルを示し、実線は Al_2O_3 を表面に付着させた後還元雰囲気中で焼成して得られた発光ガラスから発生した蛍光スペクトルを示す。

【0081】

図5に示すように、還元雰囲気中で焼成して得られた発光ガラス、および Al_2O_3 を表面に付着させた後還元雰囲気中で焼成して得られた発光ガラスはともに、波長230nm～350nm程度までの領域の紫外線の照射により励起され、強く発光することがわかった。

【0082】

なお、比較のため、上記方法と同様に多孔質ガラスを作製し、900℃で焼成した場合、得られた発光ガラスの呈する蛍光はいずれも非常に弱いものだった。

【0083】

〔実施例3〕

着色廃ガラス混合物を溶融させた後、溶融後の廃ガラス100重量部に対して、溶融後の組成が、 $7Na_2O-90B_2O_3-75SiO_2-6Al_2O_3$ となるように、 Na_2CO_3 、 H_3BO_3 、 SiO_2 、 $Al(OH)_3$ をそれぞれ添加し、1400℃で溶融させた。次いで、所定の形状の金型に流し出して冷却成形した後、1規定の酸による処理を90℃にて24時間行い、多孔質シリカガラスを得た。

【0084】

この多孔質シリカガラスを、0.14 g の $Tb(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ を 10 ml の蒸留水に溶解させた水溶液に含浸させた。多孔質シリカガラスを 1 度上記水溶液に含浸させた後、350℃で 1 時間乾燥させて、硝酸塩を分解させた後、さらにもう 1 度上記水溶液に含浸させた。その後、2℃/分の速度でゆっくりと温度を上昇させ 1100℃にて 2 時間、大気中で焼成を行った。

【0085】

上記得られた発光ガラスに対して、波長 233 nm の紫外線を照射し、励起させた際に発生した蛍光スペクトルを測定した結果を図 6 に示す。図 6 に示すように、上記得られた発光ガラスは、波長 375 nm～550 nm の領域で断続的に強い蛍光を発することがわかった。

【0086】

また、図 7 に得られた発光ガラスにおける波長 542 nm の赤色蛍光の励起波長依存性を測定した結果を示す。図 7 に示すように、上記得られた発光ガラスは、波長 220 nm～250 nm 程度までの領域の紫外線の照射により励起され、強く発光することがわかった。

【0087】

【発明の効果】

上述したように、本発明に係る発光ガラス生産方法によれば、耐熱性、化学的耐久性、および機械的強度が優れているとともに、強い発光を呈する発光ガラスを生産することができるという効果を奏する。

【0088】

また、本発明に係る発光ガラスは、紫外線を可視域の光へ高効率に変換することができるとともに、ガラス母体が安定な酸化ガラスであるため、耐熱性、化学的耐久性、および機械的強度が優れているという効果を奏する。さらに、本発明に係る発光ガラスは、ガラス母体が多量のシリカを含むため、母ガラスの紫外線透過率が高く、より短波長の光で励起できるだけでなく、紫外線照射による欠陥も発生し難いという効果を奏する。また、本発明に係る発光ガラスは、希土類を多量に含ませなくても強力に発光するため、コストを低減することができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】**【図 1】**

本実施の形態に係る還元雰囲気中で焼成して得られた発光ガラス（E u 含有）の透過スペクトルを測定した結果を示すグラフである。

【図 2】

本実施の形態に係る大気中で焼成して得られた発光ガラス（E u 含有）および還元雰囲気中で焼成して得られた発光ガラス（E u 含有）に対して波長 254 nm の紫外光を照射し、励起させた際に発生した蛍光スペクトルを測定した結果を示すグラフである。

【図 3】

本実施の形態に係る還元雰囲気中で焼成して得られた発光ガラス（E u 含有）における波長 430 nm の青色蛍光の励起波長依存性を測定した結果を示すグラフである。

【図 4】

本実施の形態に係る 3 種類の条件で焼成して得られた発光ガラス（C e 含有）に対して、波長 310 nm～345 nm の間の紫外線を照射し、励起させた際に発生した蛍光スペクトルを測定した結果を示すグラフである。

【図 5】

本実施の形態に係る 3 種類の条件で焼成して得られた発光ガラス（C e 含有）における波長 380 nm の蛍光の励起波長依存性を測定した結果を示すグラフである。

【図 6】

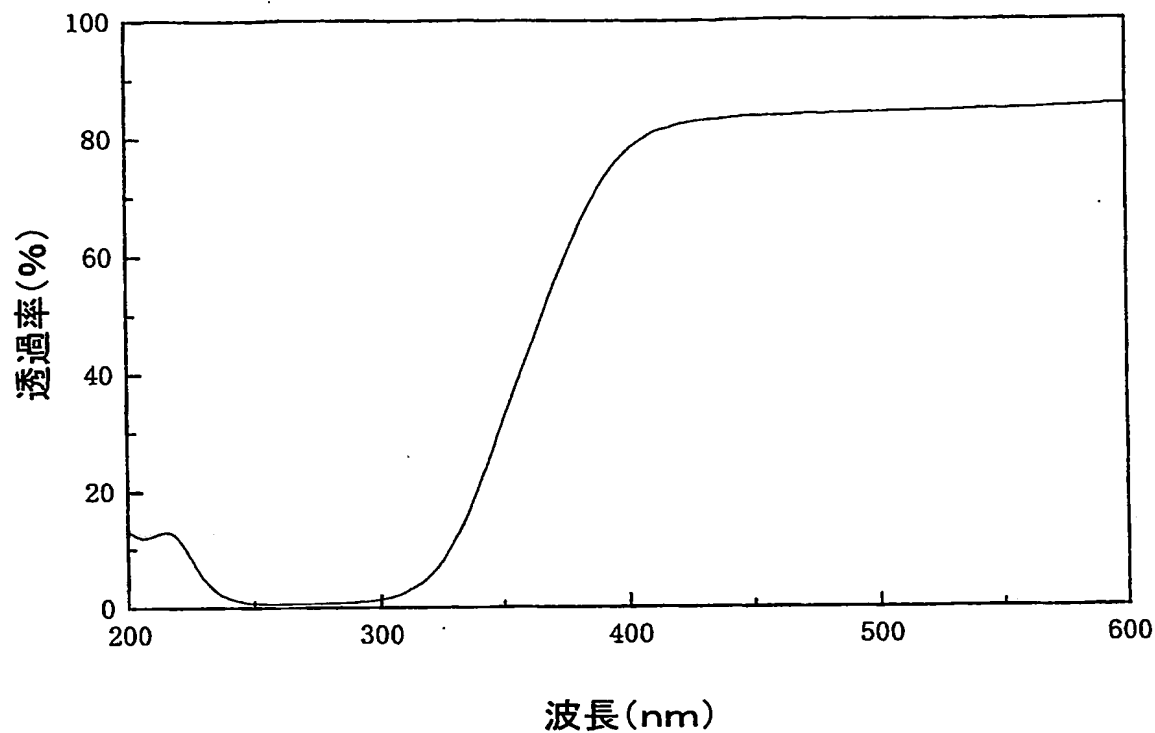
本実施の形態に係る発光ガラス（T b 含有）に対して、波長 233 nm の紫外線を照射し、励起させた際に発生した蛍光スペクトルを測定した結果を示すグラフである。

【図 7】

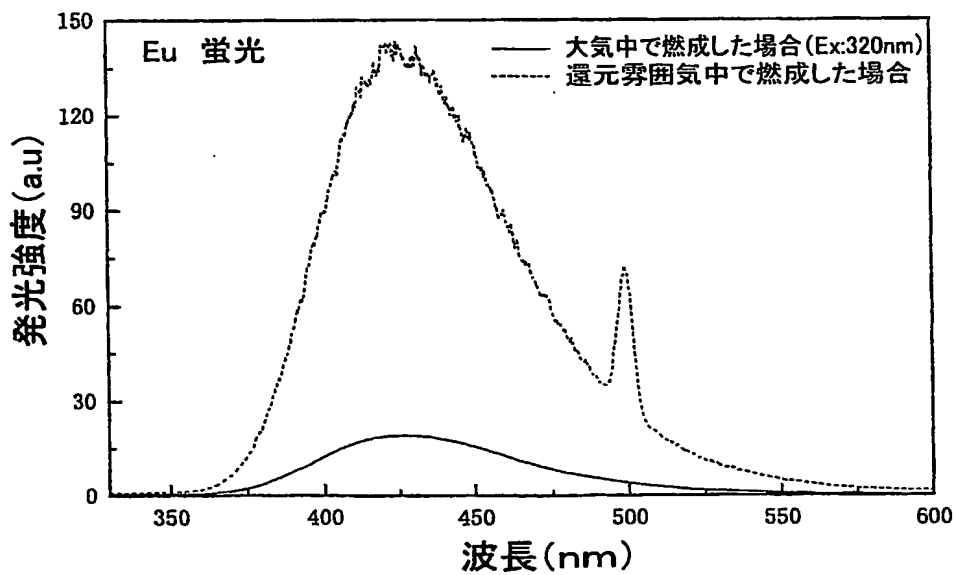
本実施の形態に係る発光ガラス（T b 含有）における波長 542 nm の赤色蛍光の励起波長依存性を測定した結果を示すグラフである。

【書類名】 図面

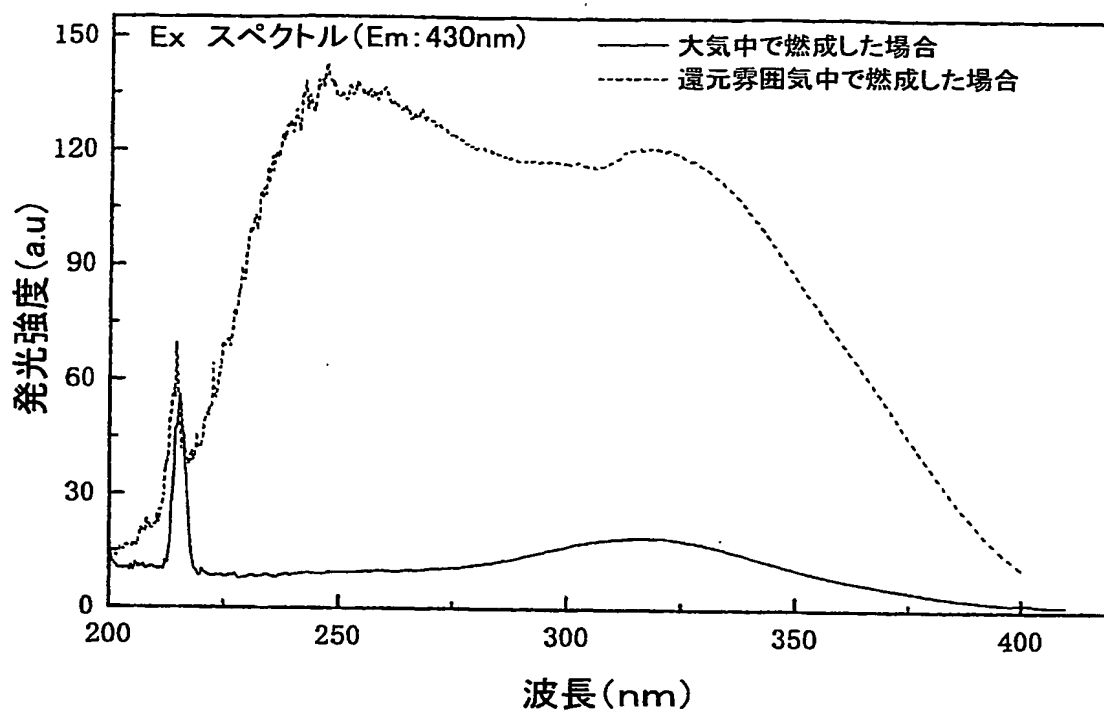
【図1】



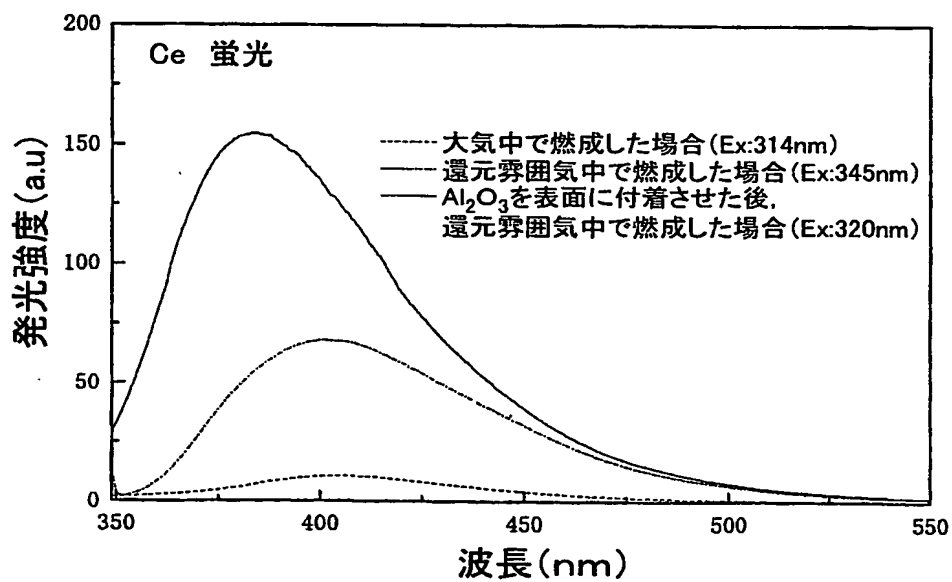
【図2】



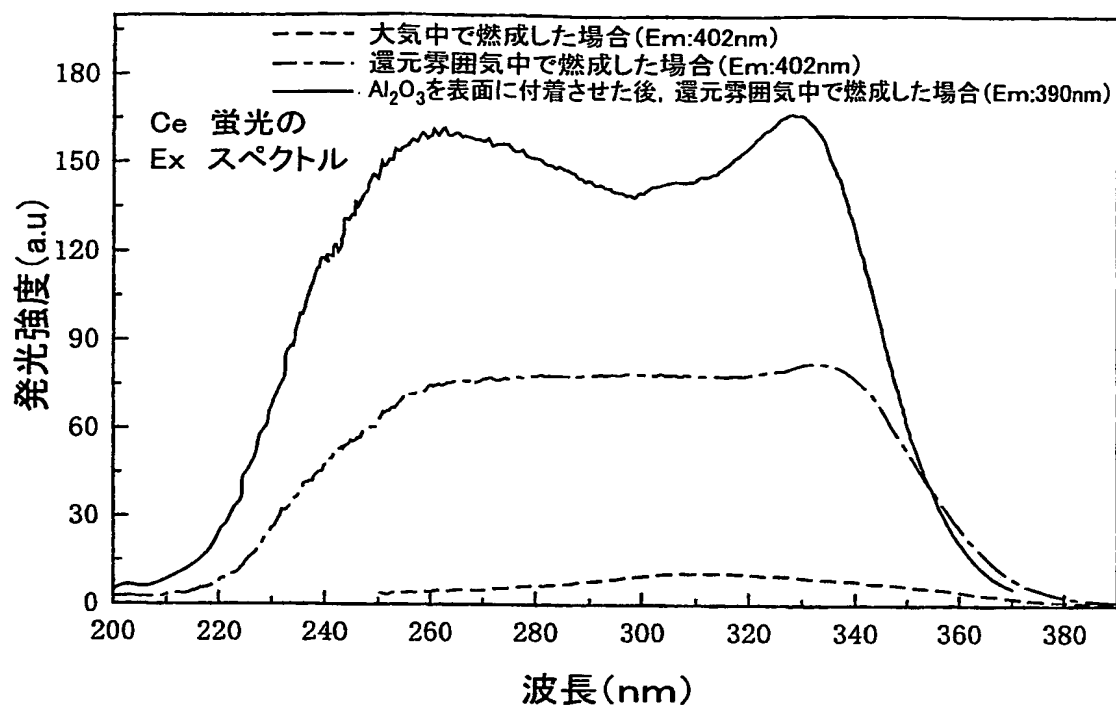
【図3】



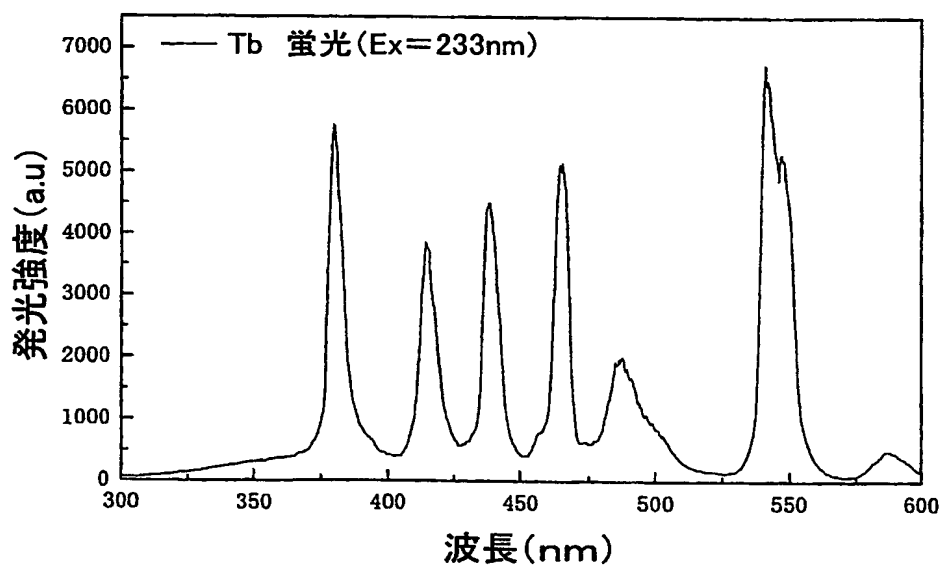
【図4】



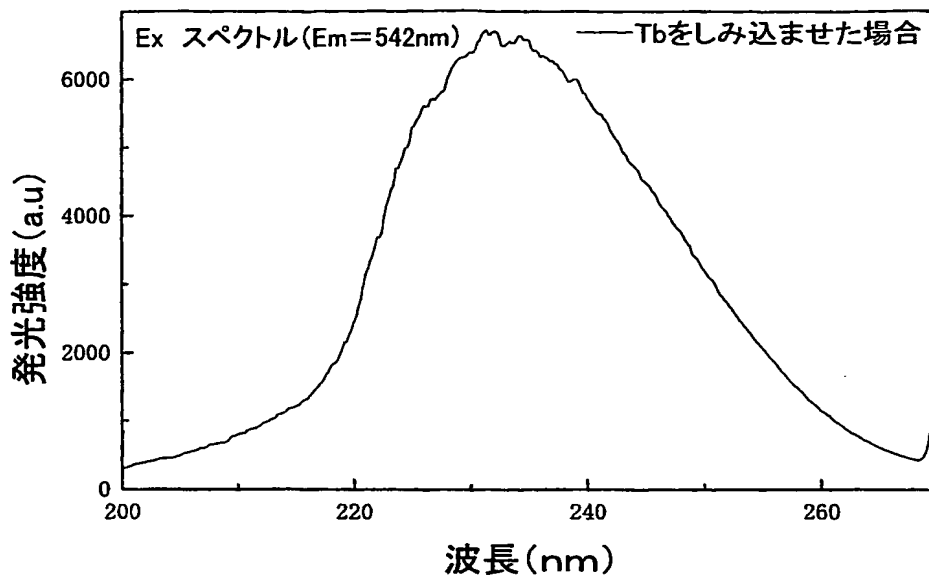
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐熱性、化学的耐久性、および機械的強度が優れているとともに、紫外線等の照射により強い発光を呈する発光ガラスを生産する方法および該発光ガラスを提供する

【解決手段】 多孔質ガラスに希土類原子を吸着させる第1工程と、上記第1工程により得られた希土類原子含有吸着多孔質ガラスを大気中あるいは還元雰囲気中にて焼成させる第2工程とを有する発光ガラス生産方法により、生産された発光ガラスは、耐熱性、化学的耐久性、および機械的強度が優れているとともに、紫外線等の照射により強い発光を呈することができる。

【選択図】 なし

【書類名】 出願人名義変更届 (一般承継)
【提出日】 平成15年10月31日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2002-349153
【承継人】
【識別番号】 503360115
【住所又は居所】 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
【氏名又は名称】 独立行政法人科学技術振興機構
【代表者】 沖村 憲樹
【連絡先】 〒102-8666 東京都千代田区四番町5-3 独立行政法人科学技術振興機構 知的財産戦略室 佐々木吉正 TEL 03-5214-8486 FAX 03-5214-8417

【提出物件の目録】
【物件名】 権利の承継を証明する書面 1
【援用の表示】 平成15年10月31日付提出の特第許3469156号にかかる一般承継による移転登録申請書に添付のものを援用する。
【物件名】 登記簿謄本 1
【援用の表示】 平成15年10月31日付提出の特第許3469156号にかかる一般承継による移転登録申請書に添付のものを援用する。

特願 2 0 0 2 - 3 4 9 1 5 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [3 9 6 0 2 0 8 0 0]

1. 変更年月日 1 9 9 8 年 2 月 2 4 日

[変更理由] 名称変更

住 所 埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号

氏 名 科学技術振興事業団

特願 2002-349153

出願人履歴情報

識別番号

[301021533]

1. 変更年月日

2001年 4月 2日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都千代田区霞が関1-3-1

氏名

独立行政法人産業技術総合研究所

特願 2 0 0 2 - 3 4 9 1 5 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 0 3 3 6 0 1 1 5]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 1 0 月 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号

氏 名

独立行政法人 科学技術振興機構